

# Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003036895  
PUBLICATION DATE : 07-02-03

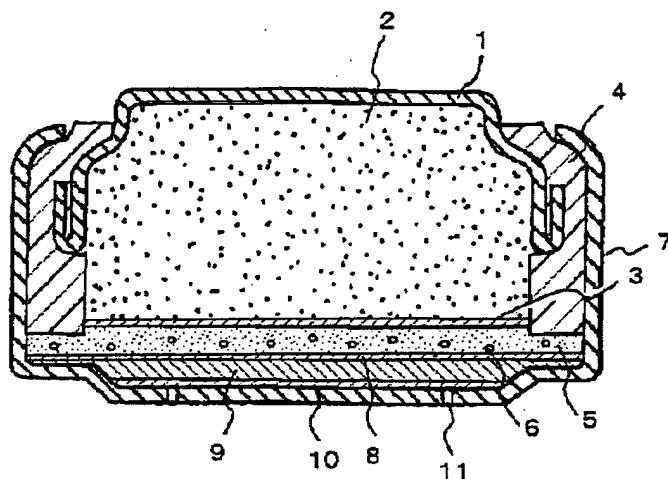
APPLICATION DATE : 19-07-01  
APPLICATION NUMBER : 2001219237

APPLICANT : TOSHIBA BATTERY CO LTD;

INVENTOR : OHASHI MACHI;

INT.CL. : H01M 12/06

TITLE : AIR ZINC BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a zinc battery, of which the heavy load charge characteristic and the leakage-proof characteristic are improved.

SOLUTION: The air zinc battery comprises an air electrode formed by compression-bonding a water repelling film 8 made of PTFE(polytetrafluoroethylene) to one surface of a positive electrode catalyst sheet comprising a catalyst layer and a current collector integrally formed therein, and a water repelling layer 9 and diffusion paper 10, both of which are made of PTFE and are arranged between the air electrode and the bottom of a positive electrode case 7. The air permeability of the water repelling film 8 is adjusted to No. 4,000 to 15,000 for a Gurley densometer beforehand and a volatile liquid is filled into the micropores of the water repelling film 8, which is then compression-bonded to the positive electrode catalyst sheet 5, where the air permeability of the water repelling layer is made to be No. 1,500 to 20,000 for the Gurley densometer. As a result, it becomes possible to supply a necessary amount of air to the air electrode and a leakage of an electrolytic solution from the battery after it has been stored can be prevented.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-36895

(P2003-36895A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003.2.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H01M 12/06

識別記号

F I

H01M 12/06

データベース (参考)

F 5H032

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-219237(P2001-219237)

(22) 出願日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 甲田 仁

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝

電池株式会社内

(72) 発明者 大橋 真智

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝

電池株式会社内

(74) 代理人 100087332

弁理士 猪股 祥晃 (外2名)

Fターム (参考) 5H032 AA02 AS03 AS11 BB04 EE05

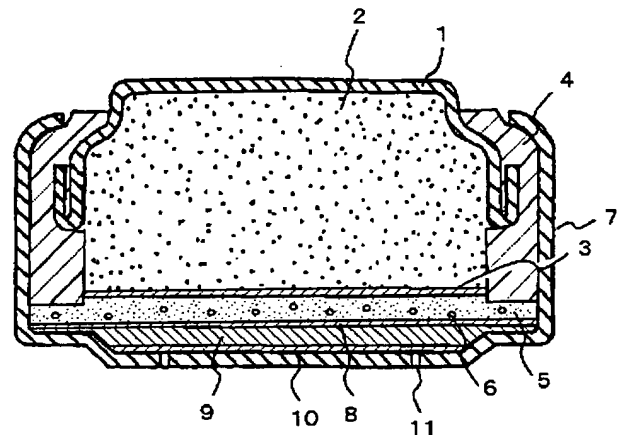
EE09 HH00

(54) 【発明の名称】 空気亜鉛電池

(57) 【要約】

【課題】 重負荷放電特性および耐漏液特性を向上させた空気亜鉛電池を提供する。

【解決手段】 触媒層と集電体が一体化された正極触媒シート5の一方の面にPTFEよりなる撥水膜8を圧着して形成された空気極を備え、該空気極と正極ケース7の底部との間にPTFEよりなる撥水層9と拡散紙10が配置された空気亜鉛電池であって、上記撥水膜8を予め透気度ガーレーNo. 4000~15000に調整しておいてその微細孔内に揮発性の液体を充填した状態で正極触媒シート5に圧着し、かつ上記撥水層を透気度ガーレーNo. 1500~20000とした。これにより、空気極へ必要な空気量を供給できるようになり、しかも貯蔵後の電解液の漏出を防ぐことができた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒層と集電体が一体化された正極触媒シート的一方の面にPTFEよりなる撓水膜を圧着して形成された空気極を備え、該空気極と正極ケース底部との間にPTFEよりなる撓水層と拡散紙が配置された空気亜鉛電池において、上記撓水膜は予め透気度ガーレーNo. 4000~15000に調整されていてその微細孔内に揮発性の液体を充填した状態で正極触媒シートに圧着されており、かつ上記撓水層は透気度ガーレーNo. 1500~2000であることを特徴とする空気亜鉛電池。

【請求項2】 撓水膜は正極触媒シートへ圧着する前に予めローラーにより加圧することによって透気度ガーレーNo. 4000~15000に調整されている請求項1記載の空気亜鉛電池。

【請求項3】 前記撓水膜は正極触媒シートへ圧着する前に予め表面に凹凸を有したローラーにより部分的に加圧することによって透気度ガーレーNo. 4000~15000に調整されている請求項1記載の空気亜鉛電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、空気亜鉛電池の特性改善に関するものである。

【0002】

【従来の技術】亜鉛を負極とし、空気中の酸素を正極とする空気亜鉛電池は、正極作用物質を電池内に詰め込む必要がないために、同じ大きさの電池であれば負極作用物質である亜鉛をより多く詰め込むことが可能で、アルカリマンガン電池や酸化銀電池に比較して大容量が得られるという特徴があり、需要が拡大してきている。

【0003】更に、近年、環境問題への関心の高まりもあり、さらに高容量化が求められるとともに、これまで水銀電池を使用してきた難聴用の補聴器への高出力対応や、あるいは他の用途であるページャー等の機器の多機能化に対する、更に高出力でかつ高信頼性への対応が求められている。

【0004】しかしながら、空気亜鉛電池では、長期放電中に空気極を通して、電解液中の水分の逸散や空気中の炭酸ガスの吸収による電解液の劣化といった外部環境の影響を受けやすい。したがって、十分な放電特性を得るためには、放電に必要な酸素透過量を確保しつつ、一方で空気流入量をコントロールして、前記の外部環境の影響を最小限に抑えることが必要である。

【0005】空気亜鉛電池は空気孔を有する正極ケースの底部に、空気拡散層、撓水層、正極触媒層を順次積層し、正極触媒層の上に、セパレータを介してゲル状亜鉛負極を装填した負極缶を載置し、絶縁ガスを介して正極缶を内方ヘクリンプして正極缶と負極缶を嵌合し、密封口した構造となっている。

【0006】上記正極触媒層には上記撓水層とは別の撓水膜（テトラフルオールポリエチレン樹脂（PTFE樹

脂）製）が圧着されているが、従来の撓水膜と正極触媒シートの圧着方法は、ローラーにより連続圧着する方法であり、この方法では触媒層表面の凹凸に対して撓水膜が変形することによりアンカー効果が生じ、介在物なしで貼り付けが行われていた（以下ローラー方式とする）。

【0007】この際、圧着強度が低いと、撓水膜と触媒層の界面に電解液溜りが形成されて、触媒への酸素供給が遮断されるために放電が不可能となる。逆に、圧着強度を高くすると、撓水膜の微細孔が潰れてしまい、空気透過性が低下して放電に必要な空気量が確保できず、放電反応が継続できなくなってしまう。更に、PTFE樹脂膜は、押しつぶされることで脆化し、製造工程中の変形や放電による変形で亀裂が容易に生じ、漏液が発生することがあった。

【0008】この方式に対して、前記ローラーによって正極触媒シートに圧着する際に、予め、撓水膜に揮発性の液体を含浸した状態で圧着を行う方法（以下、「液体含浸方式」という）が検討されている。この方法によれば、撓水膜の微細孔が該揮発性液体により満たされているので、加圧力を増した場合でも微細孔の潰れを防止でき、撓水膜が脆化することなく圧着強度を高めることができる。さらに、撓水膜の微細孔が潰れないことによって、空気極の空気供給速度が速くなり、重負荷特性を改善することができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、液体含浸方式による圧着は次のような問題があった。液体含浸方式は、撓水膜の微細孔が潰れないため、長期高温貯蔵後の重負荷放電において、撓水膜に保持された電解液がしみ出してきて、短寿命となることがあった。

【0010】つまり、ローラー方式に比べて液体含浸方式は、撓水膜が潰れにくいので空気供給速度が速くなって重負荷特性が向上するという利点がある反面、高温貯蔵後の放電中に空気極に圧着した撓水膜からの電解液がしみ出してきて、短寿命となったり、漏液が発生するといった問題があった。

【0011】本発明は、このような問題を解決するためのもので、撓水膜の微細孔を維持して、重負荷放電特性を確保しつつ、かつ、耐漏液特性を従来並みに維持することによって、安全で信頼性の高い空気亜鉛電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、触媒層と集電体が一体化された正極触媒シート的一方の面にPTFEよりなる撓水膜を圧着して形成された空気極を備え、該空気極と正極ケース底部との間にPTFEよりなる撓水層と拡散紙が配置された空気亜鉛電池において、上記撓水膜は予め透気度ガーレーNo. 4000~15000に調整されていてその微細孔内に揮発性の液体を充填し

た状態で正極触媒シートに圧着されており、かつ上記撓水層は透気度ガーレーNo. 1500~20000であることを特徴とする。

【0013】上記の透気度の調整は、ローラーで加圧することによって行われ、好ましくは、表面に凹凸を有したローラーを用いて部分的に加圧する。これによって透気度の安定化が図れる。

【0014】従来は圧着時の加圧力で撓水膜の透気度が調整されていたので、透気度を良好に保つためには加圧力を低く抑える必要があり、圧着強度が不十分になる傾向があったが、本発明では予め透気度を調整した撓水膜を使用して、液体含浸法で触媒シートへの圧着を行うので、圧着時に透気度のコントロールを行う必要がなく、このような問題が解消できる。

【0015】また、撓水層の透気度を上記のように調整したので、外部からの水分の吸収を防いで過放電漏液を防止することができ、かつ放電容量を維持することができる。そして上記撓水膜とこの撓水層との両方を透気度調整して組み合わせることにより、過放電漏液を防止しながら十分な放電容量を得ることができる。

【0016】なお、上記におけるガーレーNo. とは、透気度をJIS 8117規定により数値的に示したもので、紙等の被験物の面積645mm<sup>2</sup>を100mlが通過する時間(秒)を特定の装置を用いて測定して算出したものである。数値が大きくなるほど透気度は低くなる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施態様を具体的に説明する。図1は本発明の一実施例であるボタン型空気亜鉛電池の断面図であり、図2は本発明において撓水膜を触媒シートへ圧着するときの圧着装置の概略図である。

【0018】図1に示すように、底面に空気孔11を有する正極ケース7の内面に、拡散紙10、撓水層9、空気極およびセパレータ3が収納されている。空気極は、活性炭、マンガ酸化物、導電材およびPTFE粉からなる正極触媒粉をニッケルメッキされたステンレスネット製の正極集電体6に圧着充填して一体化した正極触媒シート5からなり、さらに、この正極触媒シート5にはPTFEからなる撓水膜8がセパレータ3とは反対の面に圧着されている。

【0019】セパレータ3の上部には絶縁ガスケット4を介してニッケルステンレス銅の三層クラッド材を成形加工した負極ケース1が配されており、通常は絶縁ガスケット4と負極ケース1との間にはアルカリ電解液の漏液防止のために、ポリアミド樹脂等のシール剤が塗布されている。さらに負極ケース1内部にはゲル状亜鉛負極2が充填され、セパレータ3に接している。

【0020】上記の正極触媒シート5と撓水膜8との圧着は次のようにして行われた。これを図2により説明する。正極触媒シート5と透気度調整したPTFE樹脂か

らなる撓水膜8は、ともに重ね合わされてローラー12へ導入される。ローラーへ導入する直前に、撓水膜の微細孔へ揮発性液体14を含浸させ、含浸状態でロールにより圧着を行った。揮発性の液体は、エタノールを使用した。なお該揮発性液体は、撓水膜および正極触媒シートに対して実質的に不活性であり、かつ良好な揮発性を有して残存しないものであればよく、主に、炭化水素、アルコール等より適宜選択できる。撓水膜を圧着した正極触媒シート(空気極13)は、加熱乾燥により揮発性の液体を完全に揮発させた後に所定の形状に打抜いた。

【0021】(実施例1) PTFEからなる膜を一軸延伸法により微細孔を設け、ローラーにより加圧することで、厚さ0.1mm、JIS 8117規定によるガーレーNo. 4000の撓水膜を得た。図2により説明した液体含浸方式により、これを上記正極触媒シート5に圧着し、空気極を作製した。次に、PTFEをガーレーNo. 1500に調整して撓水層を作製した。これらの空気極および撓水層を用いて図1に示すボタン型空気亜鉛電池を作製した。

【0022】(実施例2) 撓水膜のガーレーNo. を4000、撓水層のガーレーNo. を7000とし、それ以外は実施例1と同様にして図1に示すボタン型空気亜鉛電池を作製した。

【0023】(実施例3) 撓水膜のガーレーNo. を4000、撓水層のガーレーNo. を20000とし、それ以外は実施例1と同様にして図1に示すボタン型空気亜鉛電池を作製した。

【0024】(実施例4) 撓水膜のガーレーNo. を15000、撓水層のガーレーNo. を1500とし、それ以外は実施例1と同様にして図1に示すボタン型空気亜鉛電池を作製した。

【0025】(実施例5) 撓水膜のガーレーNo. を15000、撓水層のガーレーNo. を7000とし、それ以外は実施例1と同様にして図1に示すボタン型空気亜鉛電池を作製した。

【0026】(実施例6) 撓水膜のガーレーNo. を15000、撓水層のガーレーNo. を20000とし、それ以外は実施例1と同様にして図1に示すボタン型空気亜鉛電池を作製した。

【0027】(従来例1) 揮発性液体を使用しないでローラーにより撓水膜を正極触媒シートに圧着した。このときの圧力調整により撓水膜の透気度をガーレーNo. 1500とした。また撓水層の透気度もガーレーNo. 1500とした。それ以外は実施例1と同様にして図1に示すボタン型空気亜鉛電池を作製した。

【0028】(比較例1~6) 実施例1と同様に液体含浸方式により撓水膜を正極触媒シートに圧着した。但し撓水膜および撓水層の透気度を表1に示すようににした。

【0029】上記各実施例、従来例および比較例の電池について、60℃で10日貯蔵後の20mA定電流放電試験と、

過放電試験を行った。20mA定電流放電試験は20個の電池について行い、測定された放電容量の平均値を算出して表1に示した。また、過放電試験は、温度25℃、相対湿度85%の雰囲気下で、250Ωの負荷にて放電し、放電終了後、さらに100時間負荷をかけて、発生した漏液個数を

を調べた。過放電試験は各100個について行い、漏液発生個数の割合を表1に示した。

【0030】

【表1】

	ガーレーNo.		60℃-10day貯蔵後 20mA定電流放電(n=20)		過放電耐漏液特性 (n=100)
	撥水膜8	撥水層9	放電容量(mAh)	短寿命発生率(%)	[%]
実施例1	4000	1500	320	0	0
実施例2	4000	7000	320	0	0
実施例3	4000	20000	315	0	0
実施例4	15000	1500	290	0	0
実施例5	15000	7000	290	0	0
実施例6	15000	20000	280	0	0
従来例1	1500	1500	30	0	5
比較例1	1500	1500	210	30	50
比較例2	1500	20000	200	30	20
比較例3	20000	1500	150	0	0
比較例4	20000	20000	140	0	0
比較例5	4000	270	310	0	40
比較例6	4000	30000	240	0	0

【0031】表1に示されるように、従来例では、撥水膜を正極触媒シートと圧着する際に撥水膜の微細孔を潰してしまい、触媒への酸素供給が遮断されるため、負荷の高い20mA定電流放電での影響が大きく、放電容量が著しく低下した。(なお、放電容量は270mAh以上が望ましい。)

また、比較例1、2では、液体含浸方式を使用したか、正極触媒シートと圧着する撥水膜の透気度が必要以上に大きいので、60℃-10日の条件での貯蔵中に電解液がしみ出し、放電の短寿命化が発生した。さらに過放電試験時には水分の吸収が起こり、放電に伴う電池内圧上昇が発生して、電解液が押し出され、その結果漏液が発生した。但し、比較例2では撥水層のガーレーNo.を大きくすることで、放電容量は若干低下したが過放電漏液は50%から20%に低下し、過放電漏液には効果があることがわかった。

【0032】比較例3、4では逆に正極触媒シートと圧着する撥水膜の透気度を小さくしたが、この場合には重負荷放電の短寿命発生と過放電漏液の発生はゼロになったが、20mA定電流放電での酸素供給量不足が生じて、放電容量の低下を招く結果となった。

【0033】比較例5、6では、正極触媒シートに圧着する撥水膜のガーレーNo.をいずれも4000とし、撥水層のガーレーNo.をそれぞれ270および30000としたが、比較例5のように、撥水層のガーレーNo.が小さいと撥水性が不十分であり、外部からの水分の吸収により過放電漏液が発生した。逆に、比較例6では撥水層のガーレーNo.が大きい、この場合は過放電漏液は抑えられるが、放電容量が低下した。

【0034】これらに対して各実施例の電池では、正極

触媒シートと圧着する撥水膜のガーレーNo.を4000および15000とし、撥水層のガーレーNo.を1500、7000、20000として、これらを組み合わせたものであるが、いずれも十分な放電容量が得られた。また、過放電耐漏液特性についても、発生率ゼロを維持することができた。

【0035】以上のように本発明は、予め透気度を調整した撥水膜を液体含浸方式で正極触媒シートへの圧着したものを用い、かつ撥水層の透気度を限定したことによって、重負荷放電の放電容量を向上させ、過放電での漏液発生を防止することができた。

【0036】なお、本発明は上記実施例により限定されるものではなく、本発明に直接影響を及ぼさない、亜鉛合金粉、ゲル化剤、電解液濃度、正極触媒等の各要素については本発明の範囲を逸脱しない限り、変更して差し支えない。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、空気亜鉛電池において、重負荷放電の放電容量を向上させ、過放電での漏液発生を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

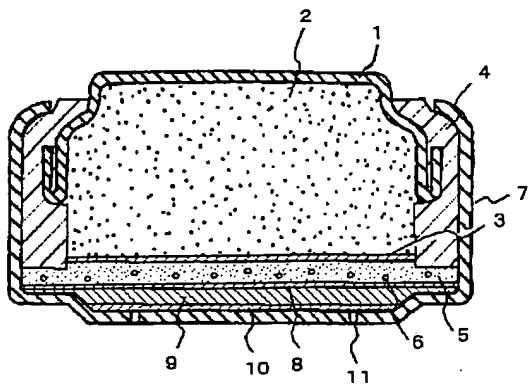
【図1】本発明の一実施例であるボタン型空気亜鉛電池の断面図。

【図2】本発明において撥水膜を正極触媒シートに圧着するときに使用する装置の概略図。

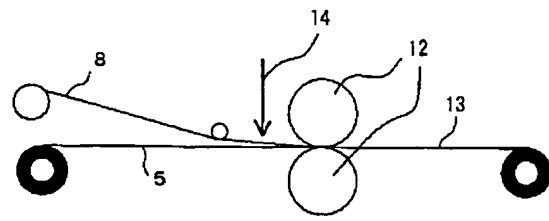
【符号の説明】

1…負極ケース、2…ゲル状亜鉛負極、3…セパレータ、4…絶縁ガスケット、5…正極触媒層、6…正極集電体、7…正極ケース、8…正極触媒層に圧着する撥水膜、9…撥水層、10…空気拡散紙、11…空気孔、12…ローラー、13…空気極、14…揮発性液体。

【図1】



【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)